



TITLE:

高ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物の秩序化機構(インターカレーションの機構と物性(第2回),科研費研究会報告(1981年度))

AUTHOR(S):

山田, 安定; 内貴, 唯八

---

CITATION:

山田, 安定 ...[et al]. 高ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物の秩序化機構(インターカレーションの機構と物性(第2回),科研費研究会報告(1981年度)). 物性研究 1982, 38(3): A45-A47

ISSUE DATE:

1982-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90669>

RIGHT:

# 高ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物の秩序化機構

阪大基礎工 山田安定 内貴唯八

## §1 Introduction

第2ステージ以上のアルカリ金属グラファイト層間化合物は、一層あたりの組成式が  $C_{12}M$  ( $M$ : アルカリ金属) とあらわされる。層間での  $M$  の配列が一樣な最密充填構造であるとする、組成式  $C_{2m}M$  であらわされる場合、一辺  $\sqrt{m}a$  ( $a$  はグラファイトの単位長) の三角格子となるので、 $C_{12}M$  では  $(\sqrt{6} \times \sqrt{6})$  構造となる。これは下地のグラファイトに対して不整合となるので、下地との相互作用を考えた時、基底状態でどのように配列されるかは興味のある問題である。現在迄に大きくわけて3通りの考え方が提起された。

- (i)  $(\sqrt{6} \times \sqrt{6})$  不整合構造を保つ。
- (ii)  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$  整合構造をとる。
- (iii)  $(\sqrt{6} \times \sqrt{6})$  不整合構造でグラファイトの方が distort する。

最近、Clarke et al.<sup>1)</sup> は更に

- (iv)  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$  整合構造で discommensuration が介在している。

という考えを提出し、 $C_{24}Cs$  で domain の大きさが  $16a$  であるとした。又我々は前回の研究会で、 $C_{24}Rb$  においてもこの考えが適用でき、その時の discommensuration による domain の大きさは  $9a$  であることを指摘した。今回は、現象論にもとづいて、高ステージグラファイト層間化合物で  $[(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) + \text{discom.}]$  構造の安定化する機構を理論的に説明し、実験結果と比較する。

## §2 熱力学的取扱

アルカリ金属イオンの局所的な存在確率 (又は質量密度)  $\rho(r)$  を熱力学変数にとり、系の自由エネルギー密度を次のようにとる。

$$f(\rho(r)) = a(r)\rho^2(r) + b(r)\rho^3(r) + \sum_i \psi_i^* G_i(-i\nabla) \psi_i(r), \quad i=1,2,3 \quad (1)$$

$$\rho(r) = \text{Re} \sum_i \psi_i(r)$$

$\psi_i(r)$  はアルカリ金属の質量密度波 (MDW) であり、グラファイトの対称性から等価となる3つの波、 $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  の重ね合わせ (triple MDW) が秩序変数となると考えている。又下地の対称性を反映して、係数  $a(r), b(r)$  は

$$\begin{aligned} a(r) &= a_0 + a_1 \sum_{\mathbf{G}_i} e^{i\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{r}} \\ b(r) &= b_0 + b_1 \sum_{\mathbf{G}_i} e^{i\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2)$$

と仮定される。 $\mathbf{G}_i$  はグラファイト格子の基本逆格子ベクトルである。以下 Nakanishi and Shiba<sup>2)</sup> の  $TaS_2$  の CDW に関する考えに沿って議論を展開する。

先づ、3次の項の係数  $b_1$  が充分大きく、commensurability energy に主として寄与

する項であるとする。直ちに  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$  整合構造を安定化する傾向が生ずることがわかる。そこで  $\psi_i(r)$  を、

$$\psi_i(r) = \phi_i(r) e^{iQ_i \cdot r} \quad (3)$$

とあらわし、 $\phi_i(r)$  は commensurate な波:  $e^{iQ_i \cdot r}$  に対する振巾変調波と考える。従って  $\phi_i(r)$  は空間的にゆっくりと変動する関数である。全自由エネルギーは、 $\phi_i(r)$  の関数として、

$$\begin{aligned} F &= \int f(\phi_i(r)) dr \\ &= \int \left[ \sum_i \phi_i^*(r) A_i(Q_i - i\nabla) \phi_i + \frac{3}{4} b_0 (\phi_1 \phi_2 \phi_3 + \text{C.C.}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{8} b_1 (\phi_1^2 \phi_2^* + \text{cyclic}) + \text{C.C.} \right] dr \end{aligned} \quad (4)$$

とあらわされる。 $\phi_i$  に関する2次項につき次のことに注意する。この項は本来アルカリ金属イオン間の対相互作用の Fourier 変換をあらわす筈であるから、

$$A(Q) = A_0(T - T_c) + \beta(|Q| - |Q_0|)^2 \quad (5)$$

とかいてよいであろう。 $Q_0$  はアルカリ金属イオンの密度(従って組成式)できまり、 $C_{2m}M$  に対して  $|Q_0| = a^*/\sqrt{m}$  である。 $A(Q)$  がきまれば形式的には系の安定状態は

$$\frac{\delta F}{\delta \phi_i(r)} = 0 \quad (6)$$

からきまる。ここでは簡単のため  $\phi_i(r)$  として、

$$\phi_i(r) = \xi e^{iQ_{01} \cdot r} + \eta e^{iQ_{02} \cdot r} \quad (7)$$

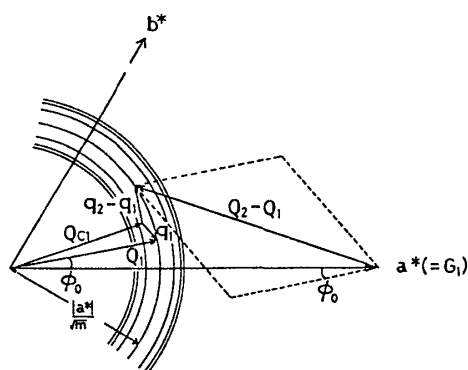
の形におく。第1項は単なる IC 波、第2項がこれに対する高調波成分である。これから

$$F = \sum_i (A(Q_i) \xi^2 + A(Q'_i) \eta^2) + \frac{3}{2} b_0 \xi^3 + \frac{9}{2} b_1 \xi^2 \eta \quad (8)$$

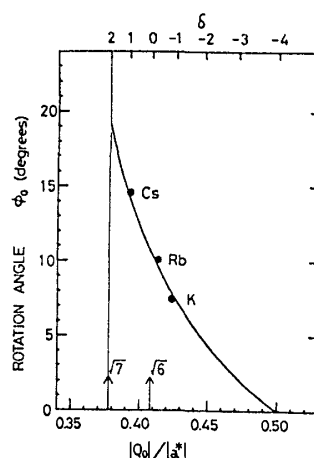
となり、(5)式 から安定な  $Q_i$  を求める条件は単純な幾何学的条件:

$$|G_1|^2 + (\sqrt{3}|Q_1|)^2 - 2\sqrt{3}|G_1||Q_1|\cos(\frac{\pi}{6} - \varphi_0) = |Q_1|^2 \quad (9)$$

となる。ただし、 $\varphi_0$  は  $Q_1$  が  $G_1 = a^*$  となす角、すなわち所謂サテライトの'回転角'である。(第1図参照)  $\varphi_0(|Q_1|)$  の計算結果と実測との比較を第2図に示した。



第1図



第2図

### §3 ドメイン構造

$Q_i$  (従って  $Q_i'$ ) がきまると, これから *discommensuration* の構造が直ちにきまる. Nakanishi, Shiba の考えに従って, domain の中心は,

IC 構造と C 構造の位相差 = C 構造の位相

を満足する位置であると考え, 理想的なドメインの境界は隣接するドメイン中心間を垂直 2 等分して得られるとする. このようにしてきめられたドメインのパターンを図 3 に示した. 図のように honeycomb 構造であり, その方向は  $Q_i$  に依存している. 又ドメインの大きさ  $R$  は, 図の  $\ell$ -vector に関連して,

$$R = \frac{|\ell|}{\sqrt{7}} \quad (10)$$

できまる. 一方  $\ell$  は条件:  $(Q_1 - Q_{C1}) \cdot \ell = 2\pi$ ,  $(Q_2 - Q_{C2}) \cdot \ell = 0$  からきまるのでこれから  $R$  の  $|Q|$  依存性が直ちに求められる.  $R(|Q|)$  の計算結果と実測の比較を図 4 に示した.

### §4 結論

高ステージアルカリ金属グラファイト層間化合物の層間物質の秩序構造を, 熱力学的現象論にもとづいて議論した.

- (i) 自由エネルギーの MDW の 3 次の展開係数が大きく *commensurability energy* に寄与するとすると, 低温での秩序構造として  $[(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) + \text{discommensuration}]$  構造が安定化することを示した.
- (ii) *discommensuration* のパターンが honeycomb 構造であることを示した.
- (iii) ドメインの大きさの組成依存性をきめ, 実測と一致することを示した.

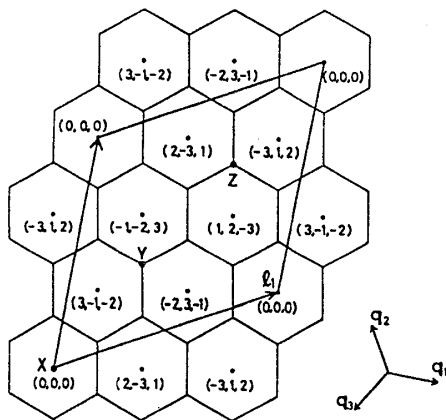


図 3

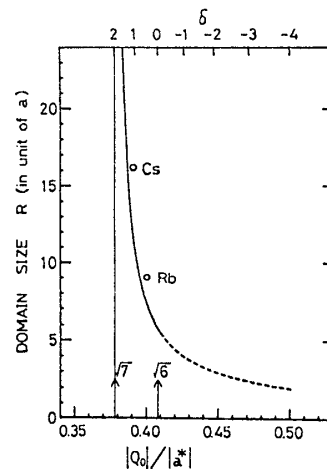


図 4

1) R. Clarke, J. N. Gray, H. Hamma and M. J. Winokur: Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1907.

2) K. Nakanishi and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 1839.